

SURFACE PREPARATION AGENT AND SURFACE PREPARATION METHOD

Patent Number: ☐ WO0220652
Publication date: 2002-03-14
Inventor(s): HAMAMURA KAZUNARI (JP); TANAKA KAZUYA (JP); SHIMIZU AKIO (JP)
Applicant(s): HAMAMURA KAZUNARI (JP); TANAKA KAZUYA (JP); SHIMIZU AKIO (JP); HENKEL CORP (US)
Requested Patent: ☐ JP2002060699
Application Number: WO2001US26114 20010821
Priority Number(s): JP20000249165 20000821
IPC Classification: C08K3/00; C08K3/10
EC Classification: C08K3/24
Equivalents: AU8658901, CA2420587, CN1339544
Cited patent(s): US6193815; US5449415; US5885373

Abstract

An agent suitable for use in preparing metal surfaces, especially surfaces containing aluminum, is provided which contains at least one water-soluble vanadium compound, at least one titanium-containing or zirconium-containing water-soluble complex fluoride, and at least one resin. The agent is capable of forming a strongly rust preventive base coating that is highly adherent for top coats and bonded films.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60699

(P2002-60699A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 P 4 J 0 3 8
	3 0 3		3 0 3 B 4 K 0 2 6
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D
C 2 3 C 22/44		C 2 3 C 22/44	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-249165(P2000-249165)

(22) 出願日 平成12年8月21日 (2000. 8. 21)

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72) 発明者 濱村 一成

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パー
カライジング株式会社内

(72) 発明者 田中 和也

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パー
カライジング株式会社内

(74) 代理人 100079005

弁理士 宇高 克己

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 下地処理剤、及び下地処理方法

(57) 【要約】

【課題】 防錆性と、上塗り塗料や接着フィルムとの密着性に優れた下地処理皮膜を形成できる技術を提供することである。

【解決手段】 水溶性バナジウム化合物(A)と、チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物(B)と、樹脂(C)とを含有する下地処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性バナジウム化合物(A)と、チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物(B)と、

樹脂(C)とを含有することを特徴とする下地処理剤。

【請求項2】 水溶性バナジウム化合物(A)は、水の存在下において、水溶性V含有イオンを生成する化合物であることを特徴とする請求項1記載の下地処理剤。

【請求項3】 水溶性バナジウム化合物(A)は、メタバナジン酸、バナジン酸、及びこれらの塩、酸化バナジウム、ハロゲン化バナジウム、硫酸バナジル、硫酸バナジウム、硝酸バナジウム、燐酸バナジウム、重燐酸バナジウム、酢酸バナジウム、及び有機バナジウム化合物の群の中から選ばれる少なくとも一種又は二種以上の化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の下地処理剤。

【請求項4】 チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物(B)は、水の存在下において、プロトンを放出できる化合物であることを特徴とする請求項1記載の下地処理剤。

【請求項5】 チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物(B)は、水の存在下において、フッ化水素酸を生成できる化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項4記載の下地処理剤。

【請求項6】 水溶性錯フッ化物(B)は、ジルコニウム錯フッ化水素酸並びにその塩、及びチタン錯フッ化水素酸並びにその塩の群の中から選ばれる少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1、請求項4、又は請求項5記載の下地処理剤。

【請求項7】 樹脂(C)は、ポリアクリル酸系、ポリアクリルアミド系、ポリアミド系、ポリウレタン系、ポリエステル系、フェノール樹脂系、及びエポキシ樹脂系の群の中から選ばれる少なくとも一種以上の樹脂であることを特徴とする請求項1記載の下地処理剤。

【請求項8】 水溶性バナジウム化合物(A)と、チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物(B)と、樹脂(C)との割合は、前記バナジウム化合物(A)中のバナジウム(V)と前記錯フッ化物(B)中のチタニウム(Ti)及び/又はジルコニウム(Zr)と、前記樹脂(C)との重量比が、

$$V : (Zr + Ti) = 1 : 5000 \sim 5000 : 1$$

$$\{V + (Zr + Ti)\} : (C) = 10 : 1 \sim 1 : 100$$

であることを特徴とする請求項1～請求項7いずれかに記載の下地処理剤。

【請求項9】 下地処理剤がアルミニウム又はアルミニウム合金材の防錆用の下地処理剤であることを特徴とする請求項1～請求項8いずれかに記載の下地処理剤。

【請求項10】 請求項1～請求項9いずれかに記載の下地処理剤をVとZrとTiの合計付着量が0.05～

100mg/m²となるよう材表面に塗布、乾燥させることを特徴とする下地処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は下地処理剤および下地処理方法に関する。更に詳しく述べるならば、自動車、家電、建材、食品容器などの分野で使用されるアルミニウム板材やアルミニウム合金板材の塗装下地、接着フィルム下地等として、クロム化合物を使用することなく、防錆性を向上させ、そして上塗り塗料やフィルムとの密着性に優れた有機-無機複合皮膜を形成することができる塗布型の防錆下地処理剤および防錆下地処理方法に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】例えば、家電、建材、食品容器等の広い分野で使用されてきたアルミニウムまたはアルミニウム合金(以下、単に、アルミニウム合金とも言う。)板材の防錆下地処理方法として、クロム酸、重クロム酸、又はクロム酸塩を含む処理剤を用いるクロメート処理が知られている。このクロメート処理は、アルミニウム合金表面に対して防錆性の向上や、上塗り塗料または接着フィルムとの密着性向上を目的として行われている。そして、クロメート処理が施された表面処理アルミニウム合金板材は、高い生産性や、表面処理の均一性等の点で優れ、加工後に表面処理を行う方式として広く行われて来た。

【0003】クロメート処理は、反応型クロメート、塗布型クロメート、電解クロメートの3種類に大別される。

【0004】塗布型クロメートは、その処理方法の特性上、反応型や電解クロメートと比較して、処理液の無駄が少なく、かつ、処理後の水洗も必要としない為、廃液処理負荷が軽度で、生産性に優れ、更に皮膜中に6価クロムを含有させて処理欠陥部や処理後に生じた傷の部分に存在する材料金属の露出部に作用させ不動態皮膜を形成する、所謂、自己補修機能を持たせることが可能であるという特徴を有する為、広く利用されて来た。

【0005】しかし、処理液中に含まれる人体に有害な6価クロムが水との接触により溶出し、環境汚染や人体への悪影響につながるという問題が有る。

【0006】反応型クロメート処理や電解クロメート処理により形成された皮膜は、3価クロムが主成分であり、処理された金属板材からのクロムの溶出が殆どなく、環境汚染や人体安全性に優れている。

【0007】しかし、上述の自己補修機能が無く、用途によっては耐食性が不十分である。又、いずれの処理方法も処理液を表面処理に適した状態に保つ為に、定期的に液を更新したり、一定量づつオーバーフローさせることが必要な場合がある。更には、6価クロムを含有する水洗水等が生じるのが避けられない為、廃液の処理負荷

が大きい。

【0008】従って、6価クロムを含有する処理液を用いることによる弊害を回避する防錆下地処理方法、即ち6価クロムを全く含有しない塗布型処理液ないしは処理方法の確立が産業界で望まれている。

【0009】クロムを含有しないノンクロメートタイプの表面処理の代表的な技術として、特開昭56-136978号公報には、バナジウム化合物と、チタニウム塩、ジルコニウム塩及び亜鉛塩の群から選定された少なくとも1種の化合物とを含む水溶液よりなることを特徴とする化成処理液が開示されている。

【0010】しかし、この化成処理液はアルミニウム合金を1～20分間、好ましくは3～5分間その中に浸漬するという処理方法に供されるもので、金属板材の表面処理として合理的と言えるものでは無かった。

【0011】又、特開平1-246370号公報には、アルカリ金属水酸化物でpHを11～13に調整した、PO₄イオンと、アルミニウムキレート化剤と、界面活性剤を含有する脱脂剤で脱脂を行い、次いでpHを1.5～4.0に調整した、Vイオンと、Zrイオンと、P

O₄イオンと、有効Fイオンを含有する化成処理剤及びそれを適用する化成処理方法が開示されている。

【0012】この方式は、クロムを含有せず、品質水準を維持したまま脱脂・洗浄、化成処理を高速で行うことが出来る点で優れている。しかし、化成処理方式である為、処理後水洗が必要なこと、及び得られる皮膜付着量に限界があり、用途によっては耐食性が不充分である。

【0013】特開平1-131281号公報には、クロム酸イオンがもつオキシダイザー機能とデポジション機能とを併せ持ち、優れた耐食性を有する防錆顔料が開示されている。このものを塗料全固形分100部に対して0.1～50部用いることによりクロムを含有しない塗布型防錆処理が可能であるが、塗装やフィルムラミネート等の下地処理として用いることが念頭に置かれた技術ではないため、下地処理としての適用は困難であった。従って、本発明が解決しようとする課題は、前記従来技術が有する問題点であり、即ち、防錆性と、上塗り塗料や接着フィルムとの密着性に優れた下地処理皮膜を形成できる技術を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するための手段について鋭意検討した結果、バナジウム化合物と特定の錯フッ化物とを含有する組成物がアルミニウム合金表面に優れた防錆性を付与できることに着目し、更に例えば水性高分子化合物を配合することによりアルミニウム合金表面に塗布型で優れた防錆性を付与できることを見出した。

【0015】更に、錯フッ化物と、水性高分子化合物の種類を特定することにより、上塗り塗料、接着フィルムとの密着性に一層優れた下地処理皮膜を形成するための

塗布型防錆下地処理剤とする事が出来ることも見出した。

【0016】このような観点から本発明が達成されたものであり、前記の課題は、水溶性バナジウム化合物(A)と、チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物(B)と、樹脂(C)とを含有することを特徴とする下地処理剤によって解決される。

【0017】本発明で用いる水溶性バナジウム化合物(A)としては、とり得る価数のバナジウムを含有する無機または有機化合物が適用できる。特に好ましくは、水の存在下において、水溶性V含有イオンを生成する化合物である。例えば、メタバナジン酸、バナジン酸、及びこれらの塩(例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等)、五酸化バナジウム等の酸化バナジウム、五塩化バナジウムや五フッ化バナジウム等のハロゲン化バナジウム、硫酸バナジル、硫酸バナジウム、硝酸バナジウム、磷酸バナジウム、重磷酸バナジウム、酢酸バナジウム、及びバナジウムアセチルアセトネートやバナジルアセチルアセトネート等の有機バナジウム化合物が好ましいものとして挙げられる。尚、本発明の下地処理剤にバナジウム化合物を含有させる手段として、上記バナジウム化合物と還元剤とを併用し、部分還元あるいは完全還元したバナジウム化合物を含有させるようにしてもよい。この際、バナジウム化合物の還元に使われる還元剤は特に限定されない。

【0018】本発明で用いるチタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物(B)は、特に好ましくは、チタニウムもしくはジルコニウムの価数を越える数のFが結合した錯体である。そして、水の存在下において、プロトンを放出できる化合物である。或いは、水の存在下において、フッ化水素酸を生成できる化合物である。例えば、ジルコンフッ化水素酸やチタンフッ化水素酸が代表的なものとして挙げられる。

【0019】本発明で用いる樹脂(C)は、特に好ましくは、ポリアクリル酸系、ポリアクリルアミド系、ポリアミド系、ポリウレタン系、ポリエステル系、フェノール樹脂系、或いはエポキシ樹脂系の樹脂である。中でも、水溶性或いは水分散性(水性)のものである。そして、上記(A)及び(B)と液中で安定に存在可能で、かつ、アルミニウム合金などの板材表面に塗布した際に均一な濡れ性を示すものが好ましい。特に、ポリアクリル酸系、ポリアクリルアミド系、ポリウレタン系、ポリエステル系、或いはフェノール樹脂系から成る群から選ばれた少なくとも一種の水溶性樹脂で、水分が揮発したり焼付け乾燥後に水溶性を失うようなものが望ましい。

【0020】そして、上記水溶性バナジウム化合物(A)と、チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物(B)と、樹脂(C)との割合は、前記バナジウム化合物(A)中のバナジウム(V)と前記錯フッ化物(B)中のチタニウム(Ti)及び/又はジルコ

ニウム (Zr) と、前記樹脂 (C) との重量比が、
 $V : (Zr + Ti) = 1 : 5000 \sim 5000 : 1$
 $\{V + (Zr + Ti)\} : (C) = 10 : 1 \sim 1 : 100$

であるのが好ましい。

【0021】すなわち、 $V : (Zr + Ti) = (1 \text{ 未満}) : 5000$ となった場合、形成した下地処理皮膜の防錆性が充分でなくなる傾向があり、逆に、 $V : (Zr + Ti) = 5000 : (1 \text{ 未満})$ となった場合は、形成した下地処理皮膜のアルミニウム合金材表面との密着性が劣化する傾向があるからである。又、 $\{V + (Zr + Ti)\} : (C) = 10 : (1 \text{ 未満})$ となった場合は、下地処理剤を塗布する際に、塗工不良が生じたり、形成した下地処理皮膜のアルミニウム合金材表面との密着性が劣化する傾向があるからである。又、 $\{V + (Zr + Ti)\} : (C) = (1 \text{ 未満}) : 100$ となった場合は、形成した下地処理皮膜の防錆性が充分でなくなったり、上塗り塗膜や接着フィルムとの密着性が劣化する傾向があるからである。

【0022】本発明の下地処理剤は、必要に応じて、レベリング剤、消泡剤、増粘剤等の公知の各種添加剤を添加し得る。

【0023】本発明の下地処理剤は、特に、アルミニウム又はアルミニウム合金材の防錆用の下地処理剤として用いられる。本発明の下地処理剤により形成される有機-無機複合皮膜の効果に対するメカニズムに関しては、現段階では、必ずしも明らかではないが、次のようなことが推測される。

【0024】本発明の下地処理剤が含有するバナジウム化合物は、形成された下地皮膜が水分の存在を伴う腐食環境に暴露された際、バナジルイオン等の水溶性 V 含有イオンを生成し、このものが基材表面を酸化安定化して不導体を形成し、腐食を防止する効果を持つものと考えられる。

【0025】又、チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物は水溶液の状態で少量のフッ素イオンを遊離し、それがアルミニウム合金基材表面をエッチングして投錨効果による防錆下地皮膜と基材の密着性を確保するものと考えられ、更に処理乾燥後、錯フッ化物はアルミニウム表面に酸化ジルコニウムや酸化チタニウムをはじめとする金属塩を析出し、アルミニウムの腐食を抑制する防錆皮膜としての効果を発現すると考えられる。

【0026】樹脂は、それが処理乾燥後に形成される皮膜が、腐食環境から侵入してくる酸素や水等の腐食因子に対するバリアー効果を発揮するものと考えられる。

【0027】そして、これら化合物が共存する処理剤で処理することにより、被処理表面に、Zr、Ti の酸化物、フッ化物などの無機固形物と水性有機高分子化合物などからなる有機-無機複合皮膜を形成し、この存在に

より皮膜の腐食環境に対するバリア性（遮蔽力）が向上すると共に、その皮膜の欠陥部や皮膜形成後に生じた欠損部において露出しているアルミニウム合金基材表面を、バナジウム化合物が生成するバナジルイオン等の水溶性 V 含有イオンの働きにより逐次酸化安定化して不導体を形成し、腐食を防止する効果を持たせることが可能になるものと考えられる。

【0028】又、前記の課題は、上記の下地処理剤を V と Zr と Ti の合計付着量が $0.05 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ となるよう材表面に塗布、乾燥させることを特徴とする下地処理方法によって解決される。

【0029】尚、V と Zr と Ti の合計付着量が 0.05 mg/m^2 未満の場合は、形成した下地処理皮膜の防錆性が充分でなくなり、逆に、V と Zr と Ti の合計付着量が 100 mg/m^2 を越える場合は、防錆効果は飽和し、不経済であると共に、形成した下地処理皮膜のアルミニウム合金材表面や上塗り塗膜または接着フィルムとの密着性が劣化する傾向があるからである。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明になる下地処理剤は、水溶性バナジウム化合物 (A) と、チタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物 (B) と、樹脂 (C) とを含有する。

【0031】本発明で用いる水溶性バナジウム化合物 (A) としては、とり得る価数のバナジウムを含有する無機または有機化合物が適用できる。特に、水の存在下において、水溶性 V 含有イオンを生成する化合物である。例えば、メタバナジン酸、バナジン酸、及びこれらの塩（例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等）、五酸化バナジウム等の酸化バナジウム、五塩化バナジウムや五フッ化バナジウム等のハロゲン化バナジウム、硫酸バナジル、硫酸バナジウム、硝酸バナジウム、燐酸バナジウム、重燐酸バナジウム、酢酸バナジウム、及びバナジウムアセチルアセトネートやバナジルアセチルアセトネート等の有機バナジウム化合物が挙げられる。尚、本発明の下地処理剤にバナジウム化合物を含有させる手段として、上記バナジウム化合物と還元剤とを併用し、部分還元あるいは完全還元したバナジウム化合物を含有させるようにしてもよい。この際、バナジウム化合物の還元を使用される還元剤は特に限定されない。

【0032】本発明で用いるチタニウム系もしくはジルコニウム系の水溶性錯フッ化物 (B) は、特に、チタニウムもしくはジルコニウムの価数を越える数の F が結合した錯体である。そして、水の存在下において、プロトン放出できる化合物である。或いは、水の存在下において、フッ化水素酸を生成できる化合物である。例えば、ジルコンフッ化水素酸やチタンフッ化水素酸が挙げられる。

【0033】本発明で用いる樹脂 (C) は、例えばポリアクリル酸系、ポリアクリルアミド系、ポリアミド系、

ポリウレタン系、ポリエステル系、フェノール樹脂系、或いはエポキシ樹脂系の樹脂である。中でも、水溶性或いは水分散性（水性）のものである。そして、上記

（Ａ）及び（Ｂ）と液中で安定に存在可能で、かつ、アルミニウム合金などの板材表面に塗布した際に均一な濡れ性を示すものが好ましい。特に、ポリアクリル酸系、ポリアクリルアミド系、ポリウレタン系、ポリエステル系、或いはフェノール樹脂系から成る群から選ばれた少なくとも一種の水溶性樹脂で、水分が揮発したり焼付け乾燥後に水溶性を失うようなものが望ましい。

【0034】そして、上記水溶性バナジウム化合物

（Ａ）と、チタニウム系もしくはジルコニウム系の水性錯フッ化物（Ｂ）と、樹脂（Ｃ）との割合は、前記バナジウム化合物（Ａ）中のバナジウム（Ｖ）と前記錯フッ化物（Ｂ）中のチタニウム（Ｔｉ）及び／又はジルコニウム（Ｚｒ）と、前記樹脂（Ｃ）との重量比が、 $V : (Zr + Ti) = 1 : 5000 \sim 5000 : 1$ 、

特に $1 : 100 \sim 100 : 1$ 、 $\{V + (Zr + Ti)\} : (C) = 10 : 1 \sim 1 : 10$

特に $10 : 1 \sim 1 : 10$

であるのが好ましい。

【0035】本発明の下地処理剤は、必要に応じて、レベリング剤、消泡剤、増粘剤等の公知の各種添加剤を添加し得る。

【0036】本発明の下地処理剤は、特に、アルミニウム又はアルミニウム合金材の防錆用の下地処理剤として用いられる。本発明の下地処理剤により形成される有機-無機複合皮膜の効果に対する本発明の下地処理方法は、上記の下地処理剤を V と Zr と Ti の合計付着量が $0.05 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ となるよう材表面に塗布、乾燥させる方法である。

【0037】次に、本発明の下地処理剤をアルミニウム合金板材表面に皮膜として形成させる方法について述べる。

【0038】溶剤系洗浄剤、アルカリ又は酸性の水系洗浄剤によって清浄化された被塗物表面に、本発明の下地処理剤をスプレー、ディップ、ロールコート、シャワーコート等の方法で塗布し、乾燥させ、皮膜を形成する。

処理温度、処理時間については、特に限定はしないが、一般的に、処理温度は $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、処理時間は $0.1 \sim$ 数分である。又、塗布後の乾燥温度は、室温以上（通常 20°C 以上）で、水分を揮発乾燥できる範囲であれば特に限定するものではない。但し、 $150^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ で乾燥させるのが、本発明の目的とする防錆性、及び形成した下地処理皮膜のアルミニウム表面や上塗り塗膜または接着フィルムとの密着性等の点で特に好ましい。

又、本発明の下地処理皮膜を形成した表面処理材上には各種の上塗り皮膜、フィルムラミネート層を設けるが、その種類は特に限定されるものではない。例えば、上塗り皮膜としては、親水性皮膜層、潤滑有機皮膜層、防微防菌性皮膜等が挙げられ、ラミネートフィルムとしては PET フィルム、ポリアミドフィルム、ポリエチレンフィルム等が挙げられる。いずれも有機皮膜、無機皮膜または有機無機複合皮膜の種類は問わない。又、所望される防錆性レベルによっては、本発明の下地処理皮膜を形成した表面処理材上に上塗り皮膜やフィルムラミネート層を設けない用途にも使用できる。以下、実施例と比較例とを挙げ、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0039】

【実施例】＜供試材＞アルミニウム合金材料として、厚さ 0.3 mm 、幅 200 mm 、長さ 300 mm のアルミニウム合金薄板市販品の JIS A1000 相当（上塗り塗装用）、及び JIS A3004 相当（フィルム接着用）の 2 種類を適宜用いた。

【0040】＜供試材の洗浄方法＞上記アルミニウム合金板の表面を、強アルカリ系脱脂剤「ファインクリーナー 4377」（商標 日本パーカライジング製）を薬剤濃度： 20 g/L で建浴したもので、処理温度 60°C 、処理時間 7 秒の条件でスプレー処理した。

【0041】これにより、表面に付着しているゴミや油を除去し、表面に残存しているアルカリ分を水道水により洗浄後、 80°C で乾燥した。

【0042】＜防錆下地処理剤の組成＞実施例及び比較例で使用された、本発明の防錆下地処理剤の組成を表 1 に示した。溶媒は全て水であり、添加量は処理剤 1 L に含まれる重量 (g) であり、 g/L で表記した。

表 1.

記号	(A) パナジウム化合物		(B) 酸フッ化物		(C) 有機高分子化合物		成分比率	
	供給源	添加量 [g/L]	供給源	V 換算 [g/L]	供給源(注)	添加量 [g/L]	V: (Zr+Ti)	(V+Zr+Ti): (C)
イ	チタニウム酸719A	24	チタニウム酸719A	10.0	チタニウム酸719A	3	10:8.8	18.8:3
ロ	チタニウム酸719A	0.02	チタニウム酸719A	0.009	チタニウム酸719A	10	0.009:37	37.009:10
ハ	チタニウム酸719A	170	チタニウム酸719A	32.7	チタニウム酸719A	100	32.7:0.009	32.709:100
ニ	チタニウム酸719A	6	チタニウム酸719A	2.2	チタニウム酸719A	350	2.2:2	4.2:350
ホ	チタニウム酸719A	2.3	チタニウム酸719A	1.0	チタニウム酸719A	190	1:1.1	2.1:190
ヘ	チタニウム酸719A	5.2	チタニウム酸719A	1	チタニウム酸719A	20	1:19.8	20.8:20
ト	チタニウム酸719A	12	チタニウム酸719A	5.0	チタニウム酸719A	50	5:4.4	9.4:50
チ	チタニウム酸719A	6	チタニウム酸719A	2.2	チタニウム酸719A	7	2.2:3.2	5.4:7
リ	—	—	チタニウム酸719A	0	チタニウム酸719A	50	0:10.2	10.2:50
ヌ	チタニウム酸719A	23	チタニウム酸719A	10.0	チタニウム酸719A	20	10:0	10:20
ル	チタニウム酸719A	24	チタニウム酸719A	10.0	チタニウム酸719A	0	10:8.8	18.8:0

(*注) … 各相供給源の名称は、

719A① … チタニウム酸719A、数平均分子量 20,000

719A② … チタニウム酸719A、数平均分子量 200,000

719A③ … チタニウム酸719A、数平均分子量 70,000

719A④ … チタニウム酸719A、数平均分子量 35,000

719A⑤ … チタニウム酸719A、数平均分子量 30,000

719A⑥ … チタニウム酸719A、数平均分子量 43,000

719A⑦ … チタニウム酸719A、数平均分子量 10,000

719A⑧ … チタニウム酸719A、数平均分子量 28,000

<防錆下地処理方法>表1に示した処理剤を用い、以下の方法により実施した。

【0043】

【実施例1】処理剤イをエアスプレーコートにより、VとZrとTiの合計付着量が50mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて200℃×0.50

5分乾燥を行った。

【0044】

【実施例2】処理剤ロをロールコートにより、VとZrとTiの合計付着量が100mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて180℃×0.2分乾燥を行った。

【0045】

【実施例3】処理剤ハをバーコートにより、VとZrとTiの合計付着量が0.05mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて200℃×0.2分乾燥を行った。

【0046】

【実施例4】処理剤ニをディップコートにより、VとZrとTiの合計付着量が10mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて200℃×0.5分乾燥を行った。

【0047】

【実施例5】処理剤ホをロールコートにより、VとZrとTiの合計付着量が60mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて200℃×0.3分乾燥を行った。

【0048】

【実施例6】処理剤ヘをロールコートにより、VとZrとTiの合計付着量が10mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて150℃×0.5分乾燥を行った。

【0049】

【実施例7】処理剤トをロールコートにより、VとZrとTiの合計付着量が5mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて室温×120分乾燥を行った。

【0050】

【実施例8】処理剤チをロールコートにより、VとZrとTiの合計付着量が40mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて250℃×0.1分乾燥を行った。

【0051】

【比較例1】処理剤リをロールコートにより、VとZrとTiの合計付着量が50mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて200℃×0.3分乾燥を行った。

【0052】

【比較例2】処理剤ヌをロールコートにより、VとZrとTiの合計付着量が50mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて200℃×0.2分乾燥を行った。

【0053】

【比較例3】処理剤ルをロールコートにより、VとZrとTiの合計付着量が5mg/m²となる様に片面塗布した後、電気オープンを用いて200℃×0.5分乾燥を行った。

【0054】＜上塗り塗装又はフィルム接着方法＞

(1) 上塗り塗装

防錆下地処理した供試材に、日本バーカライジング(株)製水性塗料「バーレン5013」を乾燥皮膜量が0.8g/m²となるようにロールコーターで塗布し、到達板

温で200℃になるように加熱乾燥した。

(2) フィルム接着

防錆下地処理した供試材に、ポリエチレンイソフタレート12モル%、ポリエチレンテレフタレート88モル%からなる厚さ20μmのポリエステル樹脂フィルムを250℃、100kgf/cm²で溶融接着したのち水に浸漬し、室温乾燥した。

【0055】＜性能評価試験方法＞次に示す試験を実施し、評価基準に従い判定を行った。

10 (1) 上塗り塗装板の評価

(A) 耐食性

塩水噴霧試験(JIS Z2371)により、供試片表面の240時間後の白錆発生率を外観観察した。

【0056】－評価基準－

◎：錆発生1%未満

○：白錆発生率1%以上5%未満

△：白錆発生率5%以上10%未満

×：白錆発生率10%以上

(B) 密着性

20 試験片表面に脱イオン水を少量付着させ、ガーゼで20回強く摩擦した後の表面状態を外観観察した。

【0057】－評価基準－

◎：被験部位の1%未満で素地が露出

○：被験部位の1%以上5%未満で素地が露出

△：被験部位の5%以上50%未満で素地が露出

×：被験部位の50%以上で素地が露出

(2) フィルム接着板の評価

(A) 耐食性

30 試験片表面に鋭利なカッターで20mmのカットを直交するように施し、1wt%のクエン酸と0.5wt%の食塩を含有する水溶液(模擬ジュース)に70℃のもと3日間浸漬した後、カット部における耐食性を、フィルムの最大ふくれ幅を測定して以下の基準のもと評価した。

【0058】－評価基準－

◎：カット部を基点とする最大ふくれ幅が0.1mm未満

○：カット部を基点とする最大ふくれ幅が0.1mm以上0.5mm未満

△：カット部を基点とする最大ふくれ幅が0.5mm以上1.0mm未満

×：カット部を基点とする最大ふくれ幅が1.0mm以上

(B) 密着性

試験片裏面に鋭利なカッターでカットを施し、125℃×0.8MPaのオートクレーブ中に30分間投入した後、上記カット部において試験片をせん断し、評価面せん断部からのフィルムはみ出し幅を測定して以下の基準のもと評価した。

【0059】－評価基準－

◎：せん断部を基点とする最大はみだし幅が0.1mm未満

50 ○：せん断部を基点とする最大はみだし幅が0.1mm以上

0.2mm未満

△：せん断部を基点とする最大はみだし幅が0.2mm以上

0.5mm未満

* ×：せん断部を基点とする最大はみだし幅が0.5mm以上
以上の試験手順で評価を行った結果を表2に示す。

*
表2

防錆下地 処理種	上塗り塗装		フィルム接着	
	耐食性	密着性	耐食性	密着性
実施例1	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎	◎
実施例6	◎	◎	◎	◎
実施例7	◎	◎	◎	◎
実施例8	◎	◎	◎	◎
比較例1	△	◎	×	△
比較例2	◎	△	△	×
比較例3	○	×	△	×

表2より明らかな通り、本発明の下地処理剤を用いた実施例1～8は、上塗り塗装、フィルム接着を行った場合の双方とも耐食性および密着性に優れている。。これに対して、比較例1は、本発明のバナジウム化合物の添加を省略した為、耐食性が低下し、フィルム接着においては腐食に伴う密着性の低下も生じた。

【0060】比較例2は、本発明の錯フッ化物の添加を省略した為、上塗り塗装の耐食性はバナジウム化合物の作用により良好であるものの、密着性は劣り、フィルム接着においても密着性の劣化が著しく、これに伴い耐食※

※性も劣化した。比較例3は、本発明の樹脂の添加を省略した為、密着性の性能が低下している。

【0061】

【発明の効果】本発明の下地処理剤により、耐食性、上塗りまたは接着フィルムとの密着性に優れた板材を生産性良く提供することが出来、実用上での効果が大きいことに加え、クロムを一切使用せず、クロムを含む廃液や廃水を産生しない為、環境保全や廃液処理コスト削減の面でも極めて有効である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C23C 22/80

識別記号

F I
C23C 22/80

キーワード(参考)

(72)発明者 清水 秋雄
東京都中央区日本橋1-15-1 日本バー
カライジング株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AE03 CA13 DA06 DB07 EA02
EB22 EB39 EB56 EC01
4J038 CG031 CG171 DA061 DB001
DD001 DG001 DH001 HA166
HA236 HA336 HA376 HA406
JA44 JC38 NA03 NA11 PA07
PB04 PB05 PB06 PB07 PC02
4K026 AA09 AA22 BA08 BA12 BB06
BB07 BB08 CA16 CA28 CA30
CA39 DA02 DA03 DA06 DA11
DA15 EB05